

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-310344
(43)Date of publication of application : 06.11.2001

(51)Int.CI. B29C 43/30
B29C 43/46
B29C 43/48
B32B 15/04
B32B 15/08
H05K 3/00
// B29K 77:00
B29K505:00
B29L 9:00

(21)Application number : 2000-126942 (71)Applicant : KANEAFUCHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 27.04.2000 (72)Inventor : HASE NAOKI
KATAOKA KOSUKE
FUSHIKI YASUO

(54) METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATED SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated sheet suitable as a flexible substrate material not having bad appearance such as wrinkles or the like generated at the time of thermal lamination.

SOLUTION: In a method for manufacturing the laminated sheet by laminating a plurality of materials to be laminated containing a heat-fusible material to be laminated by a pressure and heating molding apparatus, a protective material, of which the tensile elastic modulus at a laminating temperature is 50 kgf/mm² or more and the coefficient of linear expansion at 200–300° C is 100 ppm/° C or less, is arranged between the pressure surface of the molding apparatus and the materials to be laminated to perform pressure and heating molding at 200° C or higher and, after cooling, the protective material is peeled from the laminated sheet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-310344

(P2001-310344A)

(43)公開日 平成13年11月6日 (2001.11.6)

(51)Int.Cl.
B 2 9 C 43/30
43/46
43/48
B 3 2 B 15/04
15/08

識別記号

F I
B 2 9 C 43/30
43/46
43/48
B 3 2 B 15/04
15/08

テマコトTM(参考)
4 F 1 0 0
4 F 2 0 4
A
R

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-126942(P2000-126942)

(22)出願日

平成12年4月27日 (2000.4.27)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 長谷直樹

滋賀県大津市比叡辻2-5-8-105

(72)発明者 片岡孝介

滋賀県大津市坂本2-4-64

(72)発明者 伏木八洲男

京都府山科区音羽前出町33-1-702

(74)代理人 100094248

弁理士 橋本 高義

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層板の製造方法

(57)【要約】

【課題】 熱ラミネート時に生じるシワ等の外観不良のないフレキシブル基板材料として好適な積層板を提供することを目的とする。

【解決手段】熱融着性の被積層材料を含む複数の被積層材料を加圧加熱成形装置により貼り合わせてなる積層板の製造方法であって、該装置の加圧面と被積層材料との間に、貼り合わせの温度における引張弾性率が50kgf/mm²以上でありかつ200°Cから300°Cでの線膨張係数が100ppm/°C以下である保護材料を配置して、200°C以上の加圧加熱成形を行い、冷却後に該保護材料を積層板から剥離することを特徴とする積層板の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱融着性の被積層材料を含む複数の被積層材料を加圧加熱成形装置により貼り合わせてなる積層板の製造方法であって、該装置の加圧面と被積層材料との間に、貼り合わせの温度における引張弾性率が 50 kg f/mm^2 以上でありかつ 200°C から 300°C での線膨張係数が $100\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下である保護材料を配置して、 200°C 以上の加圧加熱成形を行い、冷却後に該保護材料を積層板から剥離することを特徴とする積層板の製造方法。

【請求項2】 前記積層材料を連続的に加圧加熱して貼り合わせてなることを特徴とする請求項1記載の積層板の製造方法。

【請求項3】 前記保護材料が非熱可塑性のポリイミドフィルムからなり、その厚みが $50\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の積層板の製造方法。

【請求項4】 2種以上の被積層材料を貼り合わせることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の積層板の製造方法。

【請求項5】 前記被積層材料として、厚みが $50\mu\text{m}$ 以下の金属箔を用いることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の積層板の製造方法。

【請求項6】 前記熱融着性の被積層材料として、熱可塑性ポリイミドを 50重量\% 以上含有する接着材料を用いることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の積層板の製造方法。

【請求項7】 加圧加熱成形装置が、熱ロールラミネート機またはダブルベルトプレス機であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の積層板の製造方法。

【請求項8】 ロール状に巻かれた長尺シート状物を、被積層材料または保護材料の少なくとも一方として用いることを特徴とする請求項2乃至請求項7のいずれか1項に記載の積層板の製造方法。

【請求項9】 前記保護材料を繰り返し使用することを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載の積層板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、加圧加熱成形装置で製造される積層板の製造方法に関する。特には、電子電気機器等に用いられるフレキシブル積層板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子電気機器用印刷回路基板に用いられる積層板には、金属箔が熱硬化性樹脂等の熱硬化型接着剤によって貼付された積層板（以下、熱硬化型の積層板と表す）と、熱可塑性樹脂等の熱融着型接着剤によって貼付された積層板（以下、熱融着型の積層板と表す）が

10

20

30

40

50

ある。

【0003】熱硬化型の積層板の製造方法は、従来より種々研究されており、樹脂含浸紙、樹脂含浸ガラス布等と金属箔を多段プレスや真空プレスを用いてプレスし、その後、高温で数時間熱硬化させてリジッド積層板を得る方法や、ロール状の材料を1対の加熱ロールに挟んでラミネートし、その後、高温で数時間熱硬化させてフレキシブル積層板を得る方法、加熱ロールの代わりにダブルベルトプレス装置を用いて熱ラミネートする方法等が実施されている。これら熱硬化型の積層板を製造する場合、加圧加熱成形温度は 200°C 以下である場合が殆どである。この程度の加熱温度では、被積層材料にかかる熱応力が小さく、熱ラミネート時のシワ等の外観不良は発生しにくい。これら熱硬化型の積層板を製造する方法において、装置の加圧面と被積層材料との間に保護材料を挟んで加圧加熱成形する方法がある。（特開昭60-109835、特開平4-89254）ところが、熱融着型の積層板を製造する場合、接着層を構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度（ T_g ）以上の温度で加圧加熱を行わなければ熱融着ができない。一方、電子電気機器用積層板は、部品実装の過程で高温加熱を受けるので、接着層を構成する熱可塑性樹脂には少なくとも 180°C 以上の T_g が求められる。従って、その熱融着のために 200°C 以上の熱ラミネート温度が必要となる。この様な高温でのラミネートでは、被積層材料の熱膨張・熱収縮の変化が大きくなり、ラミネートされた積層体にシワ等の外観不良を生じやすいという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記問題点に鑑み、熱ラミネート時に生じるシワ等の外観不良のないフレキシブル基板材料として好適な積層板を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、加圧面と被積層材料との間に特定の保護材料を配してラミネートすると、ラミネート後の熱可塑性ポリイミドは収縮しようとするが銅箔の外側に保護材料があるために面方向の動きが抑制され、熱可塑性ポリイミドの動きが制限されてシワが発生しないことを見出したのである。すなわち、

1) 热融着性の被積層材料を含む複数の被積層材料を加圧加熱成形装置により貼り合わせてなる積層板の製造方法であって、該装置の加圧面と被積層材料との間に、貼り合わせの温度における引張弾性率が 50 kg f/mm^2 以上でありかつ 200°C から 300°C での線膨張係数が $100\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下である保護材料を配置して、 200°C 以上の加圧加熱成形を行い、冷却後に該保護材料を積層板から剥離することを特徴とする積層板の製造方法。

2) 前記積層材料を連続的に加圧加熱して貼り合わせ

てなることを特徴とする1)記載の積層板の製造方法。

3) 前記保護材料が非熱可塑性のポリイミドフィルムからなり、その厚みが50μm以上であることを特徴とする1)または2)に記載の積層板の製造方法。

4) 2種以上の被積層材料を貼り合わせることを特徴とする1)乃至3)のいずれか一項に記載の積層板の製造方法。

5) 被積層材料として、厚みが50μm以下の金属箔を用いることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の積層板の製造方法。

6) 被積層材料として、熱可塑性ポリイミドを50重量%以上含有する接着材料を用いることを特徴とする1)乃至5)のいずれか1項に記載の積層板の製造方法。

7) 加圧加熱成形装置が、熱ロールラミネート機またはダブルベルトプレス機であることを特徴とする1)乃至6)のいずれか1項に記載の積層板の製造方法。

8) ロール状に巻かれた長尺シート状物を、被積層材料および保護材料の少なくとも一方として用いることを特徴とする1)乃至7)のいずれか1項に記載の積層板の製造方法。

9) 前記保護材料を繰り返し使用することを特徴とする

2)乃至7)のいずれか一項に記載の積層板の製造方法。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細について説明する。

【0007】本発明の製造方法で得られる積層板の用途は特に限定されるものではないが、主として電子電気用のフレキシブル積層板として用いられるものである。なお、本発明でいう被積層材料とは最終的に積層板として一体化されるシート状または板状の材料をさし、熱融着性の被積層材料とは加熱による融着によって被積層材料どうしを接着する機能を有する被積層材料をさす。また、保護材料とは積層板の非構成材料をさす。多段で加圧加熱成形を行うなどの方法を探る場合においては、保護材料は加圧加熱成形装置の加圧面に接触せずに、あるいは隣接せずに配置され得る。

【0008】本発明に用いられる熱融着性の被積層材料としては、熱可塑性樹脂フィルム、熱融着性の接着シート、熱可塑性樹脂含浸紙、熱可塑性樹脂含浸ガラスクロス等が挙げられるが、フレキシブル積層板用としては熱可塑性樹脂フィルム、熱融着性の接着シートが好ましい。熱可塑性樹脂フィルムとしては耐熱性を有するものが好ましく、例えば、熱可塑性ポリイミド、熱可塑性ポリアミドイミド、熱可塑性ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリエステルイミド等の成形物が挙げられ、熱可塑性ポリイミド、熱可塑性ポリエステルイミドが特に好適に用いられ得る。これらの耐熱性の熱可塑性樹脂を50%以上含有する熱融着性の接着シートも本発明には好ましく用いられ、特にエポキシ樹脂やアクリル樹脂のような

熱硬化性樹脂等を配合した熱融着性の接着シートの使用は好ましい。また各種特性の向上のために熱融着性シートには種々の添加剤が配合されていても構わない。

【0009】耐熱性接着材料の構成については特に規定しないが、ある程度の剛性と十分な絶縁特性・接着性を有するものでは、接着剤層1層からなるものでも構わない。また、接着材料の剛性を得るために接着剤層の中心部に剛性のある非熱可塑性のポリイミドフィルムを使用して3層構造としてもよい。

【0010】熱融着性の被積層材料の作製方法については特に規定しないが、接着剤層1層からなる場合、ベルトキャスト法、押出法等により製膜することができる。また、耐熱性接着材料の構成が接着層／コアフィルム／接着層というような3層からなる場合、コアフィルムの両面に接着剤層を、片面ずつ、もしくは両面同時に塗布する方法、特に、ポリイミド系の接着剤を使用する場合、ポリアミック酸で塗布し、次いでイミド化する方法と、そのまま可溶性ポリイミド樹脂を塗布・乾燥させる方法がある。その他に、接着層／コアフィルム／接着層のそれぞれの樹脂を共押出して、一度に耐熱性接着材料を製膜する方法等がある。

【0011】本発明用いられる前記熱融着性の被積層材料以外の被積層材料について特に限定しないが、2種以上の被積層材料、より好ましくは、金属箔、プラスチックフィルム、樹脂含浸紙、樹脂含浸ガラスクロス、および樹脂含浸ガラス不織布より選択される2種以上の被積層材料、特に金属箔とプラスチックフィルムを貼り合わせることが好ましい。

【0012】金属箔については、銅箔が好ましく、50μm以下の銅箔がより好ましい。特に35μm以下の銅箔はそれ以上の厚みの銅箔に比べてコシがなく、熱ラミネートする際にシワを生じやすいため、35μm以下の銅箔について、本発明は顕著な効果を發揮する。また、銅箔の種類としては圧延銅箔、電解銅箔、HTE銅箔等が挙げられ特に制限はなく、これらの表面に接着剤が塗布されていても構わない。

【0013】プラスチックフィルムとしては、熱硬化性樹脂フィルム、熱硬化性樹脂をBステージ化した接着シート、熱可塑性樹脂フィルム、熱融着性の接着材料、非熱可塑性樹脂フィルム等が挙げられる。非熱可塑性樹脂フィルムの代表例としてはポリイミドフィルムが挙げられる。プラスチックフィルムには必要に応じて、片面または両面に接着剤が塗布されていても構わないし、既に積層成形されたフィルムを更に本発明にかかる積層成形に供しても構わない。

【0014】加圧加熱成形装置については、被積層材料を加熱して圧力を加えてラミネートする装置であれば特にこだわらず、例えば、単動プレス装置、多段プレス装置、真空プレス装置、多段真空プレス装置、オートクレーブ装置、熱ロールラミネート機、ダブルベルトプレス

機等が挙げられ、これらのうち熱ロールラミネート機、ダブルベルトプレス機が好ましく用いられ得る。特に被積層材料、保護材料としてロール状に巻かれた長尺シート状物をこれらの装置と組み合わせて用いると、積層板の連続製造が可能となり生産性の向上に繋がる。加熱方法について、所定の温度で加熱することができるものであれば特にこだわらず、熱媒循環方式、熱風加熱方式、誘電加熱方式等が挙げられる。加熱温度は200°C以上が好ましいが、電子部品実装のために積層板が雰囲気温度240°Cの半田リフロー炉を通過する用途に供される場合には、それに応じたTgを有する熱融着シートを使用するため240°C以上の加熱が好ましい。加圧方式についても所定の圧力を加えることができるものであれば特にこだわらず、油圧方式、空気圧方式、ギャップ間圧力方式等が挙げられ、圧力は特に限定されない。

【0015】本発明においてはシワなどの外観不良から保護するための材料である保護材料が必須である。なお、特開昭60-109835や特開平4-89254には、装置の加圧面と被積層材料との間に保護材料を挟んで加圧加熱成形する方法が記載されている。いずれも、熱硬化性型の積層板を製造するものであり、それゆえ加圧加熱成形温度は200°C以下と低い場合がほとんどで、もともとシワなどの外観不良も発生しにくいものであり、その目的も、本発明の効果であるシワの発生を防ぐというものではなく、金属箔表面の傷や打痕の発生を防いだり、熱ラミネート後の硬化炉における積層板の反りの発生を防ぐものであった。あるいは樹脂溜まりのある平滑性に乏しい樹脂含浸紙や樹脂含浸ガラス布等により滑らかなラミネート加工が阻害される等の問題が発生する場合に保護材料を用いるときがあるが、本願発明の目的とは大きく異なる。

【0016】シワの発生原因を詳しく説明すると、例えば、熱ロールラミネート機で銅箔と熱可塑性ポリイミドをラミネートする場合、熱ロールラミネート機のプレスロール間を通過することで、銅箔と熱可塑性ポリイミドが貼り合わされる。ラミネート時、各被積層材料は熱によって膨張した状態にあるが、一般に銅箔の線膨張係数よりも熱可塑性ポリイミドの線膨張係数は大きいため、銅箔より面方向に大きく伸びた状態で熱可塑性ポリイミドは銅箔と熱ラミネートされ、逆に、冷却時には熱可塑性ポリイミドは銅箔より面方向に大きく縮む。このため、できた積層板は面方向にシワを生じる。これは、圧力が開放されるラミネート直後も、材料が熱を保持しており、その温度が熱可塑性ポリイミドのTgよりも高いために熱可塑性ポリイミドは流動状態にあり、シワの発生を抑止できないことも一因となっていると考えられる。

【0017】従って、保護材料は加熱時に、ある程度の硬さを保持しないと、保護材料としての役割を担うことができないことから、貼り合わせ温度での引張弾性率が

50 kgf/mm²以上を保持することが必要である。弾性率が50 kgf/mm²未満であると、ラミネートする圧力によっては、ワレが発生する場合がある。また、保護材料の線膨張係数は100 ppm/°C以下であることが好ましい。線膨張係数が100 ppm/°Cより大きいと、ラミネート時の加熱-冷却サイクルによって被積層材料に比べて保護材料の寸法が大きく変化するため、ラミネート後に被積層材料の表面にシワを生じさせるという悪影響を及ぼす。

【0018】前記保護材料は、加工時の温度に耐え得るものでなければならず、例えば250°Cで加工する場合は、それ以上の耐熱性を有するポリイミドフィルムや銅箔、アルミニウム箔、SUS箔といった金属箔等が有効である。また、一般に市販されているポリイミドフィルムを使用する場合、ラミネート後の積層板のシワ形成を抑制するという点から、保護材料の厚みは75 μm以上が好ましい。

【0019】保護材料を剥離する際の積層板の温度は、熱可塑性樹脂を被積層材料として使用する場合には、そのTg以下の温度が好ましい。より好ましくはTgよりも50°C以上低い温度、更に好ましくはTgよりも100°C以上低い温度である。最も好ましくは室温まで冷却された時点で保護材料を積層板から剥離するのが好ましい。

【0020】本発明においては、前記保護材料を繰り返し使用することができる。熱ロールラミネート機の前後に被積層材料の繰出・巻取装置を設置するのはもちろんのこと、保護材料用の繰出・巻取装置を併設することによって、一度ラミネートされた保護材料を巻取装置で巻取り、繰出側に再度設置することで、保護材料を再利用することができる。巻き取る際に、端部位置検出装置と巻取位置修正装置を設置して、精度よく保護材料の端部を揃えて巻き取って構わない。

【0021】以下実施例を記載して本発明をより詳細に説明する。

【0022】【実施例】(実施例1、2) Tg 190°Cの25 μmの熱可塑性ポリイミドフィルム(鐘淵化学工業株式会社製PIXEOTP-T)の両側に18 μmの圧延銅箔、さらにその両側に保護材料を配して、熱ロールラミネート機を用いて、ラミネート温度300°C、ラミネート圧力50 kgf/cm²、ラミネート速度2 mm/minの条件で耐熱性フレキシブル積層板を作製した。詳細条件は表1に示す。その結果、外観にシワ等の不良のないフレキシブル積層板を得た。なお、引張弾性率は、JIS K713に準拠し、島津製作所(株)製:オートグラフS-100-Cを用いてクロスヘッドスピード(引張速度)200 mm/minで測定した。線膨張係数は、JIS K7197に準拠して、理学電機(株)製:熱分析装置TMA8140を用いて昇温速度10°C/minで測定した。

【0023】(比較例1、2)実施例1と同様に表1の
条件でフレキシブル積層板を作製した。

*入ったようなシワが発生した。

【0024】その結果、ラミネートの進行方向に縦筋が*

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
保護材料	ポリイミドフィルム*1	銅箔	なし	ポリフェニレンサル ファイドフィルム
初期引張弾性率 (kgf/mm ²) at 300°C	120	6000	—	測定不能
線膨張係数 (ppm/°C) at 200-300°C	40	20	—	測定不能
厚み (μm)	75	75	—	75
リサイクル	可能	可能	—	不可能
外観	シワなし	シワなし	シワあり	保護材料が伸びてしまい作製不可能

* 1 錦潤化学工業(株)製 アピカル

【0026】

※ことによって、外観良好な積層板を得ることが出来る。

【発明の効果】本発明による積層板の製造方法を用いる※20

フロントページの続き

(51)Int.CI. ⁷	識別記号	F I	データコード(参考)
H 0 5 K 3/00		H 0 5 K 3/00	R
// B 2 9 K 77:00		B 2 9 K 77:00	
505:00		505:00	
B 2 9 L 9:00		B 2 9 L 9:00	

F ターム(参考) 4F100 AB01A AB17 AB33A AK49B
AK49G AL05B BA02 CB05
CB05B EA021 EC03B EC032
EJ192 EJ302 EJ882 EJ912
GB43 JB16B JB16G JJ03
JL04
4F204 AA29 AA40 AD03 AD08 AG01
AG03 AH36 AR13 FA07 FA11
FA16 FB02 FB12 FB13 FF06
FJ11 FN11 FN15 FQ22 FQ23
FQ32 FQ38 FW15 FW50

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.